

# 脱合金化制备纳米多孔 Ni-Fe 合金 及其电催化性能

Preparation and electrocatalytic performance  
of nanoporous Ni-Fe alloy by dealloying

周 琦, 王亚飞, 冯基伟, 李志洋

(兰州理工大学 省部共建有色金属先进加工与  
再利用国家重点实验室, 兰州 730050)

ZHOU Qi, WANG Ya-fei, FENG Ji-wei, LI Zhi-yang  
(State Key Laboratory of Advanced Processing and  
Recycling of Nonferrous Metals, Lanzhou University  
of Technology, Lanzhou 730050, China)

**摘要:** 采用真空熔炼与固溶相结合的方法获得原子分数为  $\text{Ni}_{30-x}\text{Fe}_x\text{Mn}_{70}$  ( $x=0, 10, 20$ ) 的前驱体合金, 通过脱合金化方法制备纳米多孔 Ni 及 Ni-Fe 合金, 采用 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)分析合金相组成和微观结构, 运用线性扫描伏安法、交流阻抗、方波电位法及计时电位法研究电极的析氢电催化性能。结果表明: 加入 Fe 获得了片状结构的纳米多孔 Ni-Fe 合金, 提高了纳米多孔 Ni 的表面积, 且 Fe 与 Ni 产生协同效应, 能够有效提高合金的析氢电催化活性。当 Fe 含量为 10% (原子分数) 时, 脱合金化得到的纳米多孔 Ni-Fe 合金表面积最大, 析氢电催化性能最好, 在  $0.1\text{A}/\text{cm}^2$  电流密度下, 析氢过电位仅 56mV, 经 10h 连续电解, 表现出良好的电催化活性和电化学稳定性。

**关键词:** 真空熔炼; 脱合金化; 纳米多孔 Ni-Fe 合金; 析氢电催化性能

**doi:** 10.11868/j.issn.1001-4381.2017.000945

**中图分类号:** TG146.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2019)04-0077-07

**Abstract:** The precursor alloy with atomic fraction is  $\text{Ni}_{30-x}\text{Fe}_x\text{Mn}_{70}$  ( $x=0, 10, 20$ ) by means of vacuum melting and solid solution, using the method of dealloying to nanoporous Ni and Ni-Fe alloy, with XRD, SEM phase compositions and microstructure were analyzed. The electrocatalytic performance for hydrogen evolution reaction was investigated by linear sweep voltammetry (LSV), electrochemical impedance spectroscopy (IMP), square wave potential technique (SWPT) and chrono potentiometry (CP). The results show that the nanoporous Ni-Fe alloy with lamellar structure is obtained by adding Fe, which improves the surface area of nanoporous Ni, and synergistic effect between Fe and Ni is produced, which can effectively improve the electrocatalytic activity of hydrogen evolution of the alloy. When the atom fraction of Fe is 10%, the surface area of nanoporous Ni-Fe alloy obtained by dealloying is the largest, and the electrocatalytic performance of hydrogen evolution is the best. Under the current density of  $0.1\text{A}/\text{cm}^2$ , hydrogen evolution overpotential is only 56mV, after continuous electrolysis for 10h, the alloy exhibits the high electrocatalytic activity and good electrochemical stability.

**Key words:** vacuum melting; dealloying; nanoporous Ni-Fe alloy; electrocatalytic performance of hydrogen evolution

氢能源作为清洁、可再生的二次能源, 被认为是解决能源危机和环境污染问题的最佳选择<sup>[1-3]</sup>。由于析氢过电位的存在, 使工业化电解水制氢的成本大幅增加, 因此研制低析氢过电位的电极材料非常必要。Pt, Pd 等贵金属具有较低的析氢过电位, 但其储量较少,

成本较高, 不利于广泛应用<sup>[4-6]</sup>。为此, 人们将目光转移到 Ni<sup>[7]</sup>, Mo<sup>[8]</sup>, Co<sup>[9]</sup>, Fe<sup>[10]</sup> 等金属或合金上, 由于 Ni 在 3d 电子层具有未成对的电子, 容易与 H 的 1s 电子层上电子形成 Ni—H 键, Ni 不仅可以与金属形成合金电极, 也可以与 S, P 等形成 Ni-S<sup>[11]</sup>, Ni-P<sup>[12]</sup> 等金

属-非金属的合金电极,是目前公认的电化学活性最好的电极材料。Mech 等<sup>[13]</sup>利用恒电流电沉积技术获得了 Ni-Mo 合金层,选择性激光烧结工艺的加入增加了表面活性,而且提高了沉积层和基体之间的结合力,结果表明,Mo 的加入减小了 Tafel 斜率,提高了析氢催化性能。孔亚鹏等<sup>[14]</sup>采用脉冲电镀法制备了 Ni-Mo-Co 合金镀层,80℃时,在质量分数 33% 的 NaOH 溶液中的析氢过电位仅为 56mV。Han 等<sup>[15]</sup>在  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  的镀液体系中,制备出具有非晶结构的 Ni-Mo 合金电极,结果发现,Mo 含量为 31.04% (质量分数) 的 Ni-Mo 合金电极具有较高的析氢活性,但经过长时间的析氢实验后发现,合金电极中的 Mo 元素逐渐被溶解,导致其析氢电催化活性的衰减,因此,制备高稳定性的析氢材料具有重要意义。

利用脱合金化制备纳米多孔结构的金属或合金,可以提高电极材料的有效响应面积,有效解决电极材料稳定性差的问题。本工作通过真空熔炼与固溶处理的方法制备了成分均匀的前驱体合金,采用脱合金化制得纳米多孔 Ni 及纳米多孔 Ni-Fe 合金,研究了材料的表面微观形貌和结构,并运用线性扫描伏安法、电化学交流阻抗、方波电位法及计时电位法研究其在碱性介质中的析氢电催化性能。

## 1 实验材料与方法

实验原料为分析纯 Ni 粉(质量分数 $\geq 99.5\%$ ,200目)、Fe 粉(质量分数 $\geq 99.95\%$ ,200目)、Mn 粉(质量分数 $\geq 99.5\%$ ,200目),按 Ni,Fe,Mn 原子比  $\text{Ni}_{30-x}\text{Fe}_x\text{Mn}_{70}$  ( $x=0,10,20$ ) 配制粉末,球磨混料后,利用等静压机将粉末压制成直径 15mm 的圆柱坯体。采用高频真空感应炉熔炼,将熔炼后的铸态合金置于真空管式炉中,在氮气保护下加热至 1173K 保温 24h,取出后在水介质中淬火,将淬火得到的合金锭通过冷轧制得长 $\times$ 宽约为 1cm $\times$ 0.5cm,厚 50~80 $\mu\text{m}$  的长方体前驱体合金薄片。脱合金化在 CHI660D 电化学工作站进行,采用三电极体系,工作电极为前驱体合金,辅助电极和参比电极分别为 10mm $\times$ 10mm 铂片与饱和甘汞电极,电解液为 1mol/L  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  溶液。脱合金化得到的纳米多孔 Ni 及纳米多孔 Ni-Fe 合金用去离子水与无水乙醇冲洗至中性,室温下真空干燥保存。

采用 D8 ADVANCE X 射线衍射仪(XRD)分析材料物相组成,扫描速率 3( $^\circ$ )/min,  $\text{CuK}\alpha$  射线。采用 JSM-6700 场发射扫描电镜对试样的表面形貌进行分析。

在 CHI660D 电化学工作站进行阴极极化曲线、

电化学交流阻抗图谱、方波  $I-t$  响应曲线及计时电位曲线测试。电化学阻抗的频率范围为 0.01Hz~10kHz,振幅为 5mV。采用三电极体系测量,电解液为 6mol/L NaOH 溶液。

## 2 结果与讨论

### 2.1 前驱体合金物相组成

文献表明: Ni, Fe, Mn 的标准氢电极电位分别为 -0.257, -0.447V 和 -1.135V, Ni, Fe 与 Mn 的电极电位分别相差 0.878V 和 0.688V, 且前驱体中 Mn 的原子分数高达 70%, 符合脱合金化要求的两个条件: (1) 惰性组元与活性组元之间具有大的电极电位差; (2) 活性组元的含量要超过脱合金化的临界阈值<sup>[16]</sup>。图 1 为前驱体合金  $\text{Ni}_{30-x}\text{Fe}_x\text{Mn}_{70}$  ( $x=0,10,20$ ) 的 XRD 图谱。由图 1 可知, 曲线 a 由单一的 Mn 相组成, 且衍射峰整体向高角度偏移, 这是由于原子半径较小的 Ni (0.124nm) 溶于 Mn (0.132nm) 中造成的; 曲线 b 和 c 由单一的  $\text{Fe}_3\text{Mn}_7$  相组成, 衍射峰同样向右偏移, 且未见 Ni 的衍射峰, 同样是 Ni 溶于  $\text{Fe}_3\text{Mn}_7$  相中所致。同时, 由于前驱体合金  $\text{Ni}_{30-x}\text{Fe}_x\text{Mn}_{70}$  ( $x=10,20$ ) 中 Fe 含量不同, 导致曲线 b, c 偏移量不同(如图 2 所示)。

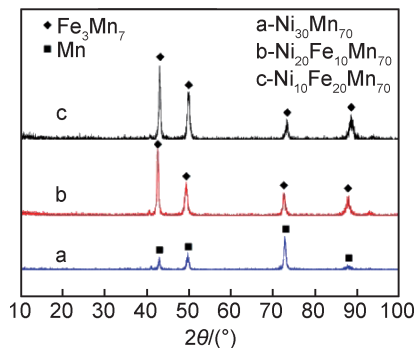


图 1 前驱体合金的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of precursor alloys

### 2.2 脱合金化后合金物相组成与表面形貌

图 3 为前驱体合金在 1mol/L  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  溶液中电化学脱合金化后的 XRD 图谱。由曲线 a 可见, 前驱体  $\text{Ni}_{30}\text{Mn}_{70}$  合金脱合金化后形成单一 Ni 相; 曲线 b, c 表明, 前驱体合金  $\text{Ni}_{20}\text{Fe}_{10}\text{Mn}_{70}$  与  $\text{Ni}_{10}\text{Fe}_{20}\text{Mn}_{70}$  脱合金化后均形成单一 (Fe, Ni) 合金。

根据 Scherrer 公式  $D = K\lambda / (\beta \cos \theta)$ ,  $K$  为常数,  $\lambda$  为 X 射线波长,  $\beta$  为衍射峰半高宽,  $\theta$  为衍射角, 计算可知, 纳米多孔 Ni 的晶粒尺寸约为 11.8nm, 而脱合金化形成的 Ni-Fe 合金晶粒尺寸分别为 6.5nm

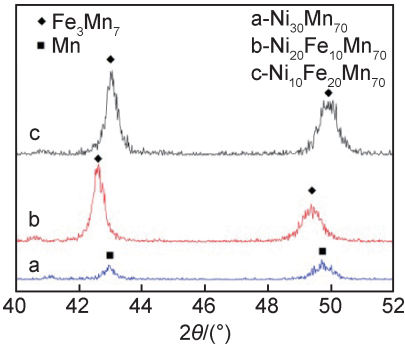


图 2 前驱体合金的 XRD 部分放大图谱

Fig. 2 XRD partial amplification patterns of precursor alloys

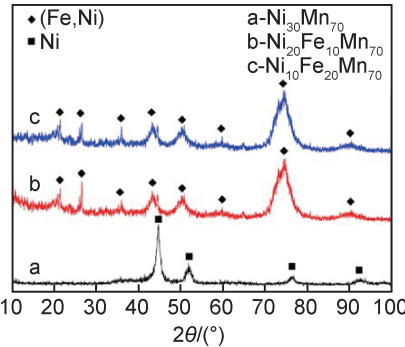


图 3 脱合金化后 Ni-Fe-Mn 合金的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of Ni-Fe-Mn alloys after dealloying

( $\text{Ni}_{20}\text{Fe}_{10}\text{Mn}_{70}$ ) 和  $7.0\text{nm}(\text{Ni}_{10}\text{Fe}_{20}\text{Mn}_{70})$ , 可以看到 Fe 的加入, 减小了晶粒尺寸, 有利于析氢电催化过程进行。

图 4 为前驱体合金  $\text{Ni}_{30-x}\text{Fe}_x\text{Mn}_{70}$  ( $x=0, 10, 20$ ) 脱合金化后的表面形貌以及  $\text{Ni}_{20}\text{Fe}_{10}\text{Mn}_{70}$  脱合金化后的截面图。可以看到, 合金经脱合金化后表面均得到纳米多孔结构, 但其骨架及孔径尺寸明显不同。 $\text{Ni}_{30}\text{Mn}_{70}$  获得的纳米多孔结构骨架由直径为  $30\sim 50\text{nm}$  的球状颗粒组成, 孔径尺寸为  $50\sim 100\text{nm}$ , 如图 4(a) 所示。 $\text{Ni}_{20}\text{Fe}_{10}\text{Mn}_{70}$  和  $\text{Ni}_{10}\text{Fe}_{20}\text{Mn}_{70}$  脱合金化后获得纳米多孔结构骨架均为相互交错的纳米片, 但二者形成的骨架尺寸与孔径大小有所差别。 $\text{Ni}_{20}\text{Fe}_{10}\text{Mn}_{70}$  的纳米片厚度为  $10\sim 15\text{nm}$ , 孔径尺寸为  $100\sim 200\text{nm}$ , 如图 4(b) 所示;  $\text{Ni}_{10}\text{Fe}_{20}\text{Mn}_{70}$  的纳米片厚度为  $10\sim 30\text{nm}$ , 孔径尺寸为  $150\sim 300\text{nm}$ , 如图 4(c) 所示。同时, 从图 4(d) 可以看出, 前驱体合金  $\text{Ni}_{20}\text{Fe}_{10}\text{Mn}_{70}$  通过脱合金化后, 横截面由凸起的球状颗粒组成, 在一定程度上增大了电极的比表面积, 促使析氢反应活性点增多, 析氢过电位降低。由图 1 可知, 3 种前驱体合金均形成了单相的固溶体合金, 其脱合金化机理均符合 Erlebacher 模型<sup>[17]</sup>。

由图 4 可见, Fe 的加入对纳米多孔 Ni 的形貌有很大的改变。3 种前驱体合金的脱合金化机理均可以用相分离机制解释。 $\text{Ni}_{30}\text{Mn}_{70}$  形成了  $\text{Mn}(\text{Ni})$  固溶

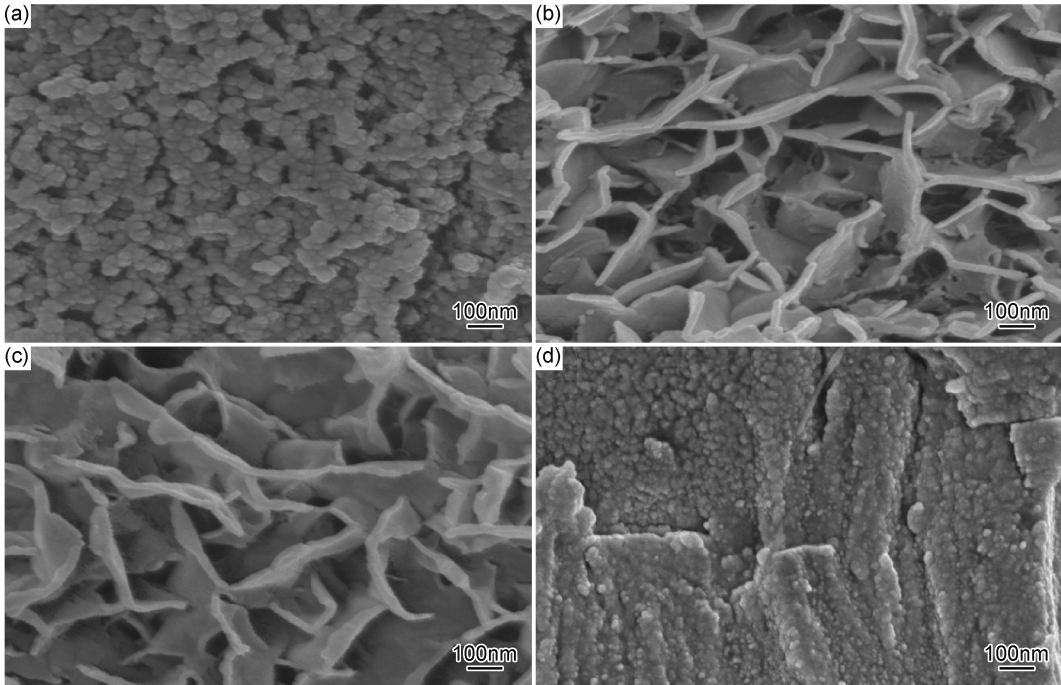


图 4 脱合金化后 Ni-Fe-Mn 合金的 SEM 图

(a)  $\text{Ni}_{30}\text{Mn}_{70}$ ; (b)  $\text{Ni}_{20}\text{Fe}_{10}\text{Mn}_{70}$ ; (c)  $\text{Ni}_{10}\text{Fe}_{20}\text{Mn}_{70}$ ; (d)  $\text{Ni}_{20}\text{Fe}_{10}\text{Mn}_{70}$  截面

Fig. 4 SEM images of Ni-Fe-Mn alloys after dealloying

(a)  $\text{Ni}_{30}\text{Mn}_{70}$ ; (b)  $\text{Ni}_{20}\text{Fe}_{10}\text{Mn}_{70}$ ; (c)  $\text{Ni}_{10}\text{Fe}_{20}\text{Mn}_{70}$ ; (d) cross section of  $\text{Ni}_{20}\text{Fe}_{10}\text{Mn}_{70}$

体,在一定的电位下,固/液界面处首先发生相的分离,贱金属组元 Mn 溶解到电解液 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 中,而贵金属组元 Ni 获得连续的化学驱动,聚集成二维簇,随着脱合金化过程的持续进行,与电解液接触的区域不断向合金深处扩展,Mn 不断发生溶解,Ni 聚集长大,最终形成纳米多孔 Ni。而 $\text{Ni}_{20}\text{Fe}_{10}\text{Mn}_{70}$ 与 $\text{Ni}_{10}\text{Fe}_{20}\text{Mn}_{70}$ 脱合金化过程中,Mn 不断地溶解,Ni,Fe 原子获得连续化学驱动力在表面扩散聚集,但由于 Ni,Fe 扩散系数的不同,根据金属原子扩散系数公式<sup>[18]</sup>: $D_s = \{[d(t)]^4 k T\} / (32 \pi r a^4)$ ,式中: $k$  是波尔兹曼常数; $r$  是原子的表面能; $a$  是晶格常数; $d(t)$  代表脱合金化时间  $t$  后的骨架尺寸; $T$  和  $t$  分别是脱合金化的温度与时间。结合图 3 与图 4 分析可得,Fe 原子的扩散系数较 Ni 原子的扩散系数大,在脱合金化过程中 Fe 原子先于 Ni 原子形成纳米多孔结构骨架,Ni 原子以 Fe 原子形成的纳米多孔结构为形核位点,形成纳米片状的 Ni-Fe 合金结构。

2.3 合金电极析氢催化性能

图 5 为前驱体合金 $\text{Ni}_{10}\text{Fe}_{20}\text{Mn}_{70}$ 、 $\text{Ni}_{20}\text{Fe}_{10}\text{Mn}_{70}$ 与 $\text{Ni}_{30}\text{Mn}_{70}$ 脱合金化后形成的纳米多孔 Ni 电极及 Ni-Fe 合金电极在室温下 6mol/L NaOH 溶液中的阴极极化曲线。可以明显看出,在电流密度为  $0.1\text{A}/\text{cm}^2$  下,曲线 c 和曲线 b 的析氢电位分别较曲线 a 正移 83mV 和 136mV, $\text{Ni}_{20}\text{Fe}_{10}\text{Mn}_{70}$ 脱合金化形成的纳米多孔 Ni-Fe 合金电极的析氢过电位为 56mV, $\text{Ni}_{10}\text{Fe}_{20}\text{Mn}_{70}$ 脱合金化形成的纳米多孔 Ni-Fe 合金电极的析氢过电位为 94mV,而 $\text{Ni}_{30}\text{Mn}_{70}$ 脱合金化形成的纳米多孔 Ni 电极的析氢过电位为 222mV。

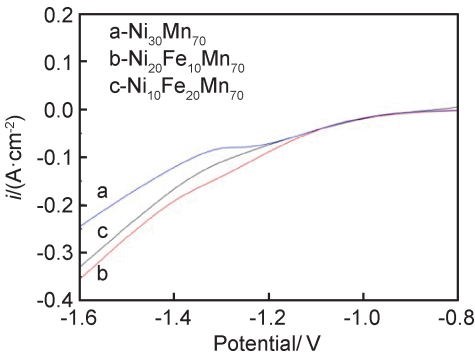


图 5 不同电极的阴极极化曲线

Fig. 5 Cathodic polarization curves of different electrodes

利用图 5 中较大极化时的阴极极化曲线数据,作 $\eta\text{-}\lg i$ (Tafel 关系)曲线,以电极的开路电位近似作为体系的平衡电位。根据 Tafel 关系式:

$$\eta = a + b \lg i \tag{1}$$

式中: $a = \frac{-2.3RT}{\alpha nF} \lg i_0$ ;  $b = \frac{2.3RT}{\alpha nF}$ ;  $\eta$  为析氢过电位,由  $\eta = E_{\text{ocp}} - E$  得到; $i$  为电流密度,  $\text{A}/\text{cm}^2$ ;  $T$  为温度;  $R$  为气体常数; $n$  为转移电子数; $F$  为法拉第常数; $\alpha$  为传递系数; $i_0$  为析氢过程中的表观交换电流密度。通过线性拟合得到析氢动力学参数见表 1,结果表明,当 Ni:Fe 为 2:1 时,纳米多孔 Ni-Fe 合金表观交换电流密度为  $2.06 \times 10^{-2} \text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,是 Ni:Fe 为 1:2 时的表观交换电流密度的 1.12 倍,纳米多孔 Ni 的 2.3 倍。表观交换电流密度代表材料本身的抗极化能力,因此,Fe 的加入明显提高了电极的抗极化能力和析氢电催化活性。这是因为在电催化析氢过程中,氢原子的吸附主要跟金属 d 电子层结构有关<sup>[19]</sup>。Ni 原子具有  $3d^8 4s^2$  的外层电子结构,未成对 d 电子可以与氢原子的外层电子结合形成 Ni—H 键。为进一步提高电极的电催化析氢活性,加入过渡金属 Fe( $3d^6 4s^2$ ),形成的 Ni-Fe 合金具有可以相互共享的 d 电子层结构,金属 Ni 与 Fe 的协同催化效应能够有效提高 Ni,Fe 原子表面 d 层电子与活性氢原子的成键能力,降低了 M—H 之间的键能,使活性氢原子的脱附速率加快,从而提高其析氢电催化活性<sup>[20]</sup>。

表 1 不同电极的析氢动力学参数

Table 1 Kinetic parameters for hydrogen evolution reaction on different electrodes

Electrode	$b/\text{V}$	$a/\text{V}$	$i_0/(\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$
$\text{Ni}_{30}\text{Mn}_{70}$	0.164	0.336	$8.939 \times 10^{-3}$
$\text{Ni}_{20}\text{Fe}_{10}\text{Mn}_{70}$	0.188	0.317	$2.060 \times 10^{-2}$
$\text{Ni}_{10}\text{Fe}_{20}\text{Mn}_{70}$	0.187	0.325	$1.832 \times 10^{-2}$

图 6 为脱合金化获得纳米多孔 Ni 电极及纳米多孔 Ni-Fe 合金电极在平衡电位下的 Nyquist 图。图 6 中曲线 a 和 b 所代表的纳米多孔 Ni-Fe 的电容弧半径均较曲线 c 代表的纳米多孔 Ni 的半径小,其中, $\text{Ni}_{20}\text{Fe}_{10}\text{Mn}_{70}$ 脱合金化形成的纳米多孔 Ni-Fe 合金的电容弧半径最小,说明其析氢过程的阻抗最小,有利于析氢过程的进行。

图 7 为 $\text{Ni}_{20}\text{Fe}_{10}\text{Mn}_{70}$ 脱合金化形成的纳米多孔 Ni-Fe 合金电极在不同过电位下的 Nyquist 图,同时采用 Zview 软件对其中数据进行拟合,其模拟等效电路如图 8 所示,其中, $R_{\text{sl}}$  为电解液电阻, $R_{\text{ct}}$  为电荷转移电阻, $C_{\text{dl}}$  为电极表面的双电层电容, $R_{\text{p}}$  为电化学吸附电阻,CPE 为常相位元件,表示与电容的相似程度,电阻元件拟合参数如表 2 所示。从表 2 数据可以明显看出,随着过电位的增大,电荷转移电阻和电化学吸附电



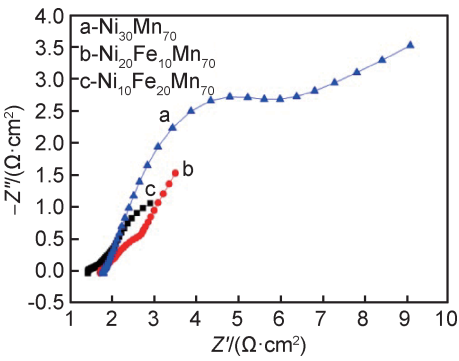


图 6 不同电极的 Nyquist 图

Fig. 6 Nyquist plots of different electrodes

阻都逐渐减小,这与图 7 交流阻抗曲线结果相一致。说明随着极化电位的提高,整个纳米多孔 Ni-Fe 合金电极电阻减小,有利于提高电化学反应速率,也提高了电荷转移与电化学吸附氢的反应速率,使其具有更高的析氢电催化活性。

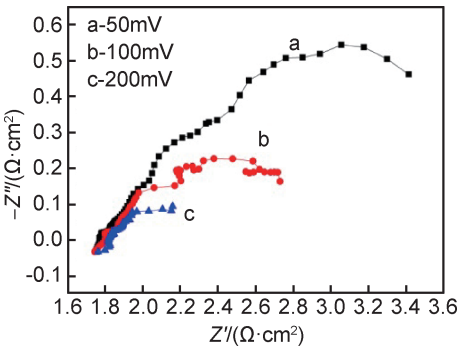


图 7 纳米多孔 Ni-Fe 合金不同过电位的 Nyquist 图

Fig. 7 Nyquist plots of nanoporous Ni-Fe alloy at different overpotentials

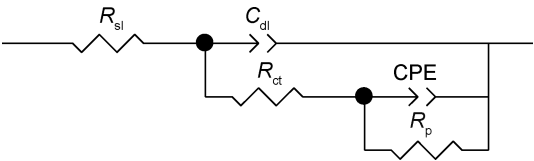


图 8 纳米多孔 Ni-Fe 合金电极的等效电路图

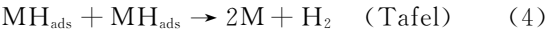
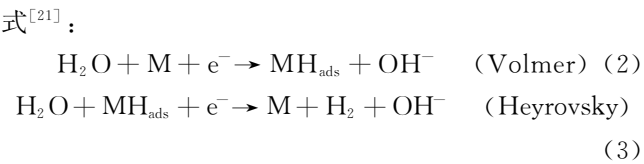
Fig. 8 Electrical equivalent circuit of nanoporous Ni-Fe alloy electrode

表 2 纳米多孔 Ni-Fe 合金等效电路图各元件参数

Table 2 Component parameters of electrical equivalent circuit for the nanoporous Ni-Fe alloy electrode

$\eta/\text{mV}$	$R_{\text{sl}}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_{\text{ct}}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_{\text{p}}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$
50	1.78	1.636	0.570
100	1.79	1.032	0.113
200	1.82	0.221	0.062

在碱性溶液中的析氢机制认为有以下 3 种模



由于 Ni 与 Fe 对氢原子具有非常强的吸附作用,几乎不发生复合脱附过程(Tafel),说明 Ni<sub>20</sub>Fe<sub>10</sub>Mn<sub>70</sub>形成的纳米多孔 Ni-Fe 合金电极析氢机理为 Volmer-Heyrovsky。结合对 Ni<sub>20</sub>Fe<sub>10</sub>Mn<sub>70</sub>经脱合金化形成的纳米多孔 Ni-Fe 合金电极在不同过电位下的交流阻抗图谱(图 7 与表 2)的分析,随着过电位的增大,整个纳米多孔 Ni-Fe 合金电极电阻减小,提高了析氢电流密度,有利于提高电化学反应速率。Ni 的 d 电子层 3d<sup>8</sup>与 Fe 的 d 电子层 3d<sup>6</sup>能够发生重叠,可以共享彼此的 d 层电子,而电极表面的 H<sup>+</sup>在电极表面获得电子变成中间体的 H<sub>ads</sub>会与 Ni 或 Fe 电子层中空的或半空的 d 轨道结合,Fe 的加入相当于为中间体 H<sub>ads</sub>原子提供更多的结合位点,加快了 Ni 的电化学吸附过程,使 H<sub>ads</sub>原子能更快地从 Ni 原子周围离开,加快了 Volmer 步骤,相对而言,电化学脱附步骤就变慢,成为析氢反应中的控制步骤。

采用恒电位阶跃法测试纳米多孔 Ni 电极及纳米多孔 Ni-Fe 合金电极的电化学表面积,方波幅度为 10mV,其方波 I-t 响应曲线如图 9 所示。

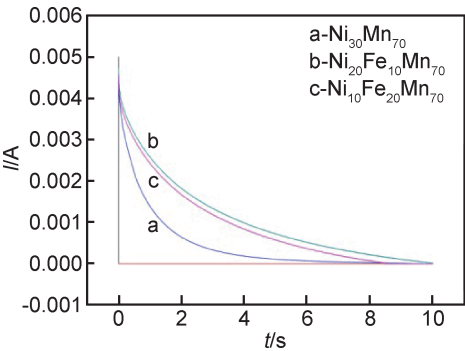


图 9 不同电极的方波 I-t 响应曲线

Fig. 9 Square wave I-t response curves of different electrodes

由图 9 可知,曲线末端趋近于 0,故可认为电流此时仅用于双电层电容充电,并未用于电极反应。根据双电层电容微分公式  $C_{\text{dl}} = dQ/dE$ ,  $Q$  为曲线积分得到的电量,  $\Delta E = 10\text{mV}$ 。已知纯汞电极的双电层电容值  $C_{\text{dl}}^0$  为  $20\mu\text{F}/\text{cm}^2$ ,由公式  $S_r = C_{\text{dl}}/C_{\text{dl}}^0$ ,  $r = S_r/S_s$  计算得到的数值见表 3。可以发现通过 Ni<sub>20</sub>Fe<sub>10</sub>Mn<sub>70</sub>制得的纳米多孔 Ni-Fe 合金电极具有较大的真实表面积,是 Ni<sub>10</sub>Fe<sub>20</sub>Mn<sub>70</sub>制得的纳米多孔 Ni-Fe 合金电极的真实表面积的 1.153 倍,是 Ni<sub>30</sub>Mn<sub>70</sub>制得的纳米多孔 Ni 的真

实表面积的 2.404 倍,可见适量 Fe 加入,可以在一定程度上增加材料表面积,有利于析氢电催化活性提高。

表 3 不同电极的表面参数

Table 3 Surface parameters of different electrodes

Electrode	$C_{dl}/(\mu F \cdot cm^{-2})$	$S_r/cm^2$	$r$
Ni <sub>30</sub> Mn <sub>70</sub>	0.4369	21845	21845
Ni <sub>20</sub> Fe <sub>10</sub> Mn <sub>70</sub>	1.0505	52525	52525
Ni <sub>10</sub> Fe <sub>20</sub> Mn <sub>70</sub>	0.9111	45555	45555

2.4 电化学稳定性

图 10 为纳米多孔 Ni 电极及 Ni-Fe 合金电极在 0.1A/cm<sup>2</sup>,25℃ 的 6mol/L NaOH 溶液中的计时电位 (chrono potentiometry,CP)曲线。由图 10 可见,Ni<sub>30</sub>Mn<sub>70</sub>制得的纳米多孔 Ni 电极析氢电位由-1.301V 负移至-1.321V,经 10h 连续电解,其析氢电位负移 20mV,Ni<sub>10</sub>Fe<sub>20</sub>Mn<sub>70</sub>制得的纳米多孔 Ni-Fe 合金电极析氢电位由-1.295V 负移至-1.302V,其析氢电位负移 7mV,而 Ni<sub>20</sub>Fe<sub>10</sub>Mn<sub>70</sub>脱合金化制得的纳米多孔 Ni-Fe 合金电极在连续电解过程中,析氢电位由-1.371V 负移至-1.376V,析氢电位仅负移 5mV。因此,纳米多孔 Ni-Fe 合金电极表现出良好的电化学稳定性。

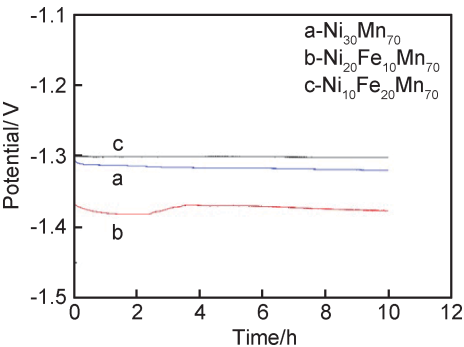


图 10 纳米多孔 Ni-Fe 合金电极的计时电位曲线  
Fig.10 CP curves of nanoporous Ni-Fe alloy electrode

3 结论

(1)3 种前驱体合金经脱合金化得到均匀的纳米多孔结构,Fe 的加入改变了纳米多孔 Ni 的形貌,Ni<sub>20</sub>Fe<sub>10</sub>Mn<sub>70</sub>获得厚度为 10~15nm 的纳米片,孔径尺寸为 100~200nm;Ni<sub>10</sub>Fe<sub>20</sub>Mn<sub>70</sub>获得厚度为 10~30nm 的纳米片,孔径尺寸为 150~300nm。

(2)Ni<sub>20</sub>Fe<sub>10</sub>Mn<sub>70</sub>得到的纳米多孔 Ni-Fe 合金电极具有最大的表面积,Fe 的加入与 Ni 产生协同作用,使其具有更好的析氢电催化活性,在 0.1A/cm<sup>2</sup> 电流密度下,其析氢过电位仅为 56mV,且表现出良好的电化学稳定性。

参考文献

[1] URSUA A, GANDIA L M, SANCHIS P. Hydrogen production from water electrolysis: current status and future trends[J]. Proceedings of the IEEE,2012,100(2):410-426.

[2] KONG D S, WANG H T, LU Z Y, et al. CoSe<sub>2</sub> nanoparticles grown on carbon fiber paper: an efficient and stable electrocatalyst for hydrogen evolution reaction[J]. Journal of the American Chemical Society,2014,136(13): 4897-4900.

[3] MARINESCU S C, WINKLER J R, GRAY H B. Molecular mechanisms of cobalt-catalyzed hydrogen evolution[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences,2012,109(38): 15127-15131.

[4] 冉敏,吴艺辉,何捍卫. 铁元素对镍基 Ni-S 合金涂层电极析氢性能的影响[J]. 粉末冶金材料科学与工程,2018, 23(1):63-69.

RAN M, WU Y H, HE H W. Effect of Fe on hydrogen evolution performance of Ni-based Ni-S alloy coating electrode [J]. Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy, 2018, 23(1):63-69.

[5] 李复丽. Ni-Co-Sn 和 Ni-Fe-Sn 合金电极的制备及其析氢性能研究[D]. 兰州:兰州大学,2016.

LI F L. Preparation and hydrogen evolution properties of Ni-Co-Sn and Ni-Fe-Sn alloy electrodes [D]. Lanzhou: Lanzhou University, 2016.

[6] 王宏智,张晓振,黄波,等. 碳毡基体上电沉积 Ni-Mo 合金及其催化析氢性能[J]. 化学工业与工程,2017, 34(1):53-59.

WANG H Z, ZHANG X Z, HUANG B, et al. Electrodeposition of Ni-Mo alloy from ionic liquids and its catalytic properties for hydrogen evolution [J]. Chemical Industry and Engineering, 2017, 34(1):53-59.

[7] 秦海森,王书亮,景阳钟,等. 不同搅拌方式对 Ni-Fe-Co 镀层组织结构 and 电催化析氢性能的影响[J]. 表面技术,2018, 47(6):38-43.

QIN H S, WANG S L, JING Y Z, et al. Effects of different stirring methods on microstructure and electro-catalytic hydrogen evolution performance of Ni-Fe-Co coatings[J]. Surface Technology, 2018, 47(6):38-43.

[8] McKONE J R, SADTLER B F, WERLANG C A, et al. Ni-Mo nanopowders for efficient electrochemical hydrogen evolution[J]. ACS Catalysis, 2013, 3(2): 166-169.

[9] BADAWY W A, NADY H, NEGEM M. Cathodic hydrogen evolution in acidic solutions using electrodeposited nano-crystalline Ni-Co cathodes[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2014, 39(21): 10824-10832.

[10] BACHVAROV V D, ARNAUDOVA M H, RASHKOV R S, et al. Electrochemical deposition of alloys based on Ni-Fe-Co, containing W, P, and their characterization for hydrogen evolution reaction[J]. Bulgarian Chemical Communications, 2011, 43(1): 115-119.

[11] HAN Q, JIN Y, PU N W, et al. Electrochemical evolution of hydrogen on composite La-Ni-Al/Ni-S alloy film in water electrolysis[J]. Renewable Energy, 2010, 35(12): 2627-2631.

[12] PASEKA I. Hydrogen evolution reaction on Ni-P alloys; the internal stress and the activities of electrodes[J]. Electrochimica

- Acta, 2008, 53(13): 4537-4543.
- [13] MECH K, ZABINSKI P, MUCHA M, et al. Electrodeposition of catalytically active Ni-Mo alloys[J]. Archives of Metallurgy and Materials, 2013, 58(1): 227-229.
- [14] 孔亚鹏,陈建设,刘奎仁,等. 脉冲镀 Ni-Mo-Co 合金镀层及其析氢性能[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2016, 37(6): 815-819.
- KONG Y P, CHEN J S, LIU K R, et al. Catalytic property of Ni-Mo-Co alloy coating prepared by pulse plating[J]. Journal of Northeastern University(Natural Science), 2016, 37(6): 815-819.
- [15] HAN Q, CUI S, PU N W, et al. A study on pulse plating amorphous Ni-Mo alloy coating used as HER cathode in alkaline medium[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35(11): 5194-5201.
- [16] 谭秀兰,唐永建,刘颖,等. 去合金化制备纳米多孔金属材料的研究进展[J]. 材料导报, 2009, 23(3): 68-76.
- TAN X L, TANG Y J, LIU Y, et al. Progress in research on preparations of nanoporous metals by dealloying[J]. Materials Review, 2009, 23(3): 68-76.
- [17] ERLEBACHER J, AZIZ M J, KARMA A, et al. Evolution of nanoporosity in dealloying[J]. Nature, 2001, 410(6827): 450-453.
- [18] 周琦,吴海涛,贾建刚,等. 纳米多孔镍的多层次结构及其影响因素[J]. 材料热处理学报, 2013, 34(8): 11-15.
- ZHOU Q, WU H T, JIA J G, et al. Fabrication of nanoporous Ni with multi-hierarchical structure and its influencing factors [J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2013, 34(8): 11-15.
- [19] 黄金昭,徐征,李海玲,等. 纳米晶 Ni-Mo-Fe 催化阴极的制备与表征[J]. 北京交通大学学报, 2007, 31(6): 35-37.
- HUANG J Z, XU Z, LI H L, et al. Preparation and characterization of nanocrystalline Ni-Mo-Fe as cathode catalyst[J]. Journal of Beijing Jiaotong University, 2007, 31(6): 35-37.
- [20] 张卫国,尚云鹏,刘丽娜,等. 电化学法制备 Ni-W-P 纳米线阵列电极及其催化析氢性能[J]. 物理化学学报, 2011, 27(4): 900-904.
- ZHANG W G, SHANG Y P, LIU L N, et al. Electrochemical preparation of a Ni-W-P nanowire array and its photoelectrocatalytic activity for the hydrogen evolution reaction [J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2011, 27(4): 900-904.
- [21] 王进. 镍基 Ni-Mo 合金电极的制备及其电催化析氢性能研究[D]. 重庆:重庆大学, 2013.
- WANG J. Studies on the electrocatalytic hydrogen evolution of Ni based Ni-Mo alloy electrodes[D]. Chongqing: Chongqing University, 2013.
- 
- 基金项目:**国家自然科学基金资助项目(51661018)
- 收稿日期:**2017-07-25;**修订日期:**2018-11-06
- 通讯作者:**周琦(1963—),女,硕士,教授,主要从事材料电化学研究,联系地址:甘肃省兰州市七里河区兰工坪路 287 号兰州理工大学本部中试楼中 102 室(730050),E-mail:zhouxq301@sina.com

(本文责编:寇凤梅)